

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167807

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 14/00  
H01L 31/04

(21)Application number : 11-348905

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1999

(72)Inventor : NAKAMURA SHIGERU

## (54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide photoelectric conversion element having high energy conversion efficiency and a photoelectrochemical cell using the same.

SOLUTION: Semiconductor particle layer disposed on conductive support and adsorbing pigment is processed with a solution containing basic polymer compound and then a photoelectric conversion element and a photoelectrochemical cell are obtained by superposing on counter electrodes with a fused salt electrolyte in between.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-167807  
(P2001-167807A)  
(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) IntCl. <sup>7</sup> H01M 14/00 H01L 31/04	識別記号 H01M 14/00 H01L 31/04	P I H01M 14/00 P 5F051 H01L 31/04 Z 5H032	7-737-D (参考) P 5F051 Z 5H032
審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 28 頁)			

(21) 出願番号 特開平11-348305	(71) 出願人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県足柄下郡足柄市中郷210番地
(22) 出願日 平成11年12月8日 (1999.12.8)	(72) 発明者 中村 茂 神奈川県足柄下郡足柄市中郷210番地 富士写真フイルム株式会社内 (74) 代理人 100073874 弁護士 森野 平 (外4名) Fターム(参考) A14 5H032 A06 AS16 B800 C016 EDA E16 E20 H02

(54) 発明の名称 光電変換素子および光電気化学電池

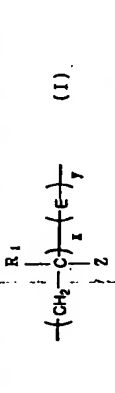
(57) 要約

【課題】 高いエネルギー変換効率の光電変換素子およびこれを用いた光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に設置された、色素が吸着された半導体微粒子層を、塩基性基分子化合物を含む溶液で処理した後に、溶出塩電解質をばらばらで、対極と組み合わせることによって光電変換素子および光電気化学電池を構成する。

(特許請求の範囲)

【請求項1】 導電性支持体、少なくとも色素を吸着した半導体微粒子を含む感光層、溶出塩を含む電解質層および対極を有する光電変換素子において、色素を吸着した半導体微粒子が、一般式(1)で表される塩基性基分子化合物を含む液で処理されることを特徴とする光電変換素子。



【式(1)中、R<sub>1</sub>は水素原子または炭素原子数が1ないし4個のアルキル基を表す。Zは、含酸素性基を有する基を表す。Eはエチレン性不飽和基を含む化合物から誘導される繰り返し単位を表す。X及びYは各々繰り返し単位のモル組成を表し、Xは5モル%以上100モル%以下、Yは10モル%以上95モル%以下である。但し、Zがビジリル基である場合は、Xは100モル%ではない。】

【請求項2】 色素を吸着した半導体微粒子が、前記一般式(1)で表される塩基性基分子を吸着してなることを特徴とする、請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記Zで表される基中の含酸素性基がイミダゾール環であることを特徴とする請求項1または2記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記半導体微粒子を更に2官能以上の求電子性架橋剤を含む液で処理することを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項5】 2官能性以上の求電子性架橋剤が、臭化アルキル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホン酸エステル化合物から選ばれた請求項4記載の光電変換素子。

【請求項6】 請求項1〜5のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は色素により増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子に関する。さらには、これを用いた光電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム等の化合物太陽電池の改良が、実用化の主力技術となっており、太陽光エネルギー変換効率として10%近い発電効率が得られている。しかし、将来に向けてこれを普及させる上では、素材製造にかかるエネルギーコストが高く製品化への阻害要因が大きいこと、ユーザーにと

(2)

ってエネルギーペイバックタイムが長い等の問題を克服する必要がある。このため、低価格化を目指し、大面積にも容易な有機材料をシリコンに代わる感光材料として用いた太陽電池がこれまでに多く提案されてきたが、エネルギー変換効率が1%以下と低く、耐久性に劣るという問題があった。こうした状況の中で、Nature (第353巻、第737〜740頁、1991年) および米国特許492721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこの作製に必要な材料および製造技術が開示された。提案された電解質は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする型太陽電池である。この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化半導体を高純度まで精製する必要がないに用いることができ、第二には用いられる色素の吸収がブロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることである。第三にはエネルギー変換効率が高いことである。しかしながら太陽電池として実用化するには、更なる変換効率の向上が望まれており、このためには発生電流の増大とともに、開放電圧の増加が図られている。

【0003】 開放電圧を増加させるために、電解質にトールエン系色素を添加すること、またトールエン系色素を含む液で色素吸着電極をあらかじめ処理した後に電池を組み立てることが有効であることは知られている。しかしながら、揮発性を改良した電解質にトールエン系色素の低分子化合物を添加しても、長期使用での導電率による効果の喪失が起こり、またトールエン系色素を含む液で色素吸着電極を処理した場合でも、やはり長期使用での効果の喪失がおこる。またトールエン系色素以外にポリ-4-ビニルピリジンの溶液で色素吸着電極を処理することも知られている。しかし、トールエン系色素とポリ-4-ビニルピリジンとの開放電圧の増加は得られず、フィルファクターの低下により実質的な変換率の増加は達成されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、エネルギー変換効率に優れた色素増感光電変換素子および光電気化学電池を提供することである。本発明のさらに詳細な目的は、不揮発性の希塩酸溶液から成る電解質を用いた色素増感光電変換素子および光電気化学電池において、開放電圧を増加させる手段を提供すること、特に長期使用によっても開放電圧の増加が維持できる手段を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 導電性支持体、少なくとも色素を吸着した半導体微粒子を含む感光層、溶出塩を含む電解質層および対



(5)

7  
ましい。アナターゼはルチルよりも光吸収の長波増波長が短く、紫外線による光電変換素子の損傷が少ない。なお、アナターゼ合率は、X線回折法により求めることができ、アナターゼおよびルチルに由来する回折ピーク強度の比率から求めることができる。

【0027】(2) 半導体微粒子層

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のソルゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の生産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の製造性を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、旋布法、印刷法が代表的である。

【0028】半導体微粒子の分散液を調製する方法としては、前述のソルゲル法の他に、乳剤ですり潰す方法、ミルを使って粉砕しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶液中で微粒子として析出させる方法等が挙げられる。

【0029】分散液としては、水または各種の有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、附けにくい膜を形成したり、分散液の粘度が調節可能となるので、ポリエチレングリコールを加えることは好ましい。

【0030】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公45858-1294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライド・ボッター法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピニング法やスプレード法も好ましい。湿式印刷法としては、凸版、凹版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0031】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子(あるいは異なるバインダー、添加剤)を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。

【0032】一般に半導体微粒子層の厚さ(感光層の厚さと同じ)が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは

8

0.1~100 $\mu$ mである。太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30 $\mu$ mが好ましく、2~25 $\mu$ mがより好ましい。半導体微粒子の支持体1 $\mu$ m当たり塗布量は0.5~400gが好ましく、5~100gがより好ましい。

【0033】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接続させることも、塗布強度の向上や支持体との密着性を向上させるため、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からでもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5m以下の小さい半導体微粒子の併用や酸の存在下での加熱処理等により可能となる。

【0034】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大せたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0035】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上層は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0036】(3) 色素

感光層に使用する色素は金属錯体色素、フタロシアニン系の色素またはメチン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができ、また目的とする波長の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0037】こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基(interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(=O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>基、またはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよび $\alpha$ -ケトエノレートのようなπ-伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(=O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(=O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらはアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン類がスクアアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0038】以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

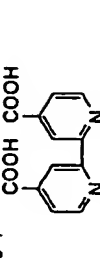
【0039】(a) 金属錯体色素

(6)

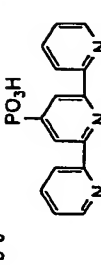
9  
色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウム類であるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許492721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特開平10-504512号、W088/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

【0040】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(II)：

B-1



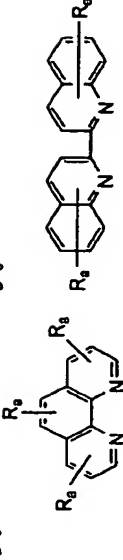
B-3



B-4

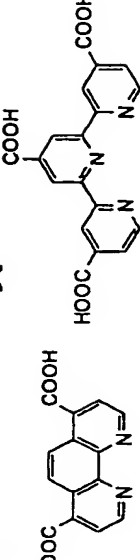


B-5

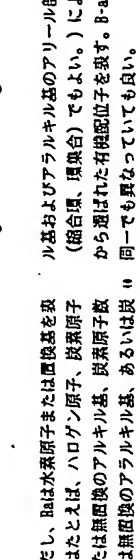


B-6

B-7



B-8



【0042】ただし、Baは酸素原子または置換基を有し、置換基としてはたとえば、ハロゲン原子、炭素原子数1~12の置換または無置換のアラルキル基、炭素原子数7~12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6~12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基(これらの置換基は塩を形成していてもよい)が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多環(縮合環、環集合)でもよい。)により置換される化合物から選ばれた有機配位子を有する。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なってもよい。

【0043】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】

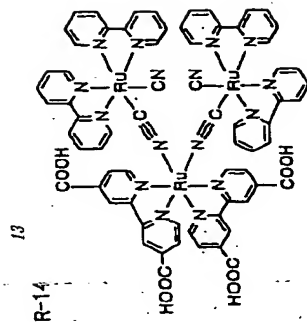
(7)

11		12						
No.	A <sub>i</sub>	D	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	R <sub>i</sub>	
R-1	SCN	2	B-1	B-1	B-1	B-1	-	
R-2	CN	2	B-1	B-1	B-1	B-1	-	
R-3	Cl	2	B-1	B-1	B-1	B-1	-	
R-4	CN	2	B-7	B-7	B-7	B-7	-	
R-5	SCN	2	B-7	B-7	B-7	B-7	-	
R-6	SCN	2	B-1	B-1	B-2	B-2	H	
R-7	SCN	1	B-1	B-1	B-3	B-3	-	
R-8	Cl	1	B-1	B-1	B-4	B-4	H	
R-9	I	2	B-1	B-1	B-5	B-5	H	
R-10	SCN	3	B-8	B-8	-	-	-	
R-11	CN	3	B-8	B-8	-	-	-	
R-12	SCN	1	B-8	B-8	B-2	B-2	H	
R-13	-	0	B-1	B-1	B-1	B-1	-	

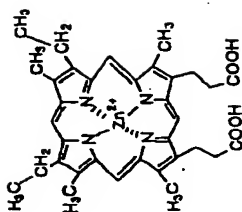
(0045)

(化5)

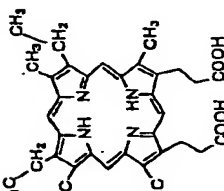
(8)



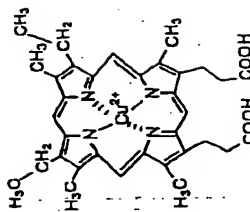
R-16



R-15



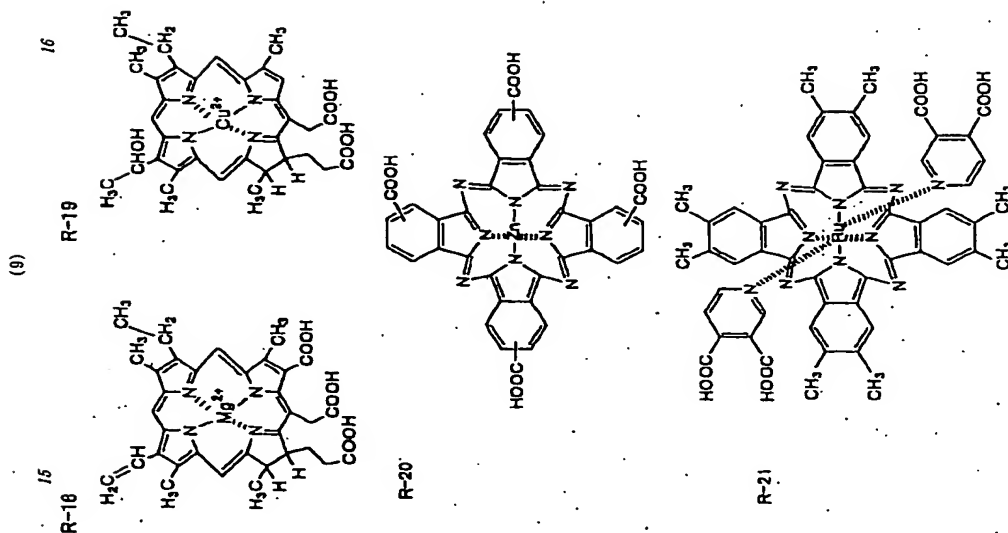
R-17



(0046)

(化6)



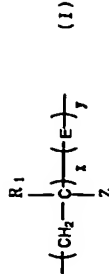


{0047} (b) メチン色素

本発明で好ましく用いられるメチン色素は、特開平11-113383号、特開平11-163378号、特開平11-214731号、欧州特許892411号、特開平11-163378号、特開平11-214731号、欧州特許892411号、特開平11-163378号、特開平11-214731号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー(f. M. Haerter)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-ジアニンダイス・アンド・リレティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリアム・アード・サン(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク・ロンドン、1974年刊、「ヘテロサイクリック・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Special topics In hetero cyclic chemistry)」, 第18章, 第14版, 第482から515頁, ジョン・ウィリアム・アード・サン(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク・ロンドン、1977年刊、「ロッツ・ケミストリー・オブ・カーボン・コmpounds(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds) 2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977刊, 第15巻, 第369から422頁, エルセビア・サイエンス・パブリックィング(Elsevier Science Publishing Co.)・カンバーランド・インディアンナ州・ブレイクスタウン(Bloomington, Ind.)」を参照せよ。

company Inc.) 社刊、ニューヨーク・英国特許刊、1077, 611  
号、Ukrainskii Khimicheski Zhurnal、第40巻、第3  
号、253〜258頁、Dyes and Pigments、第21  
巻、227〜234頁およびこれらの文献に引用された  
文献になどに記載されている。

【0051】 会合のような色素同士の相互作用を低減させる目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシ基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコレステロール）等が挙げられる。また紫外線吸収剤を併用することもできる。



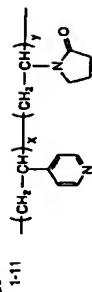
【0054】式(1)中、 $R_1$ は水素原子または炭素原子数が1から4までのアルキル基を意味する。 $R_1$ としては水素原子またはメチル基が好ましい。

(0056) Z を含有する繰り返し単位の高分子化合物中の分子組成範囲Xは、5モル%以上100モル%以下である。Zの含置素複素環がピリジン環である場合は、40.0%ではない。好ましい範囲は、20モル%以上であり、さらに好ましくは50モル%以上、95モル%以下である。Zを含有する繰り返し単位は、異なる含置素複素環と置換され、それぞれ含置素複素環を有する繰り返し単位をくみ合わせて形成されてもよい。

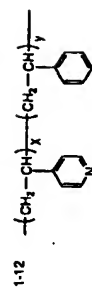


(13)

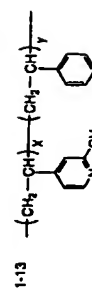
23



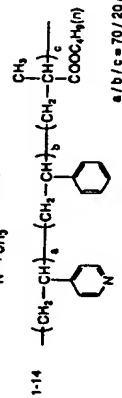
x/y = 45/55



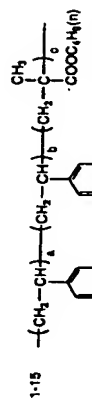
x/y = 70/30



x/y = 70/30



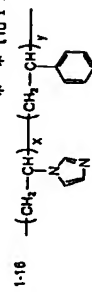
a/b/c = 70/20/10



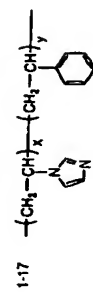
a/b/c = 30/30/40

[0064]

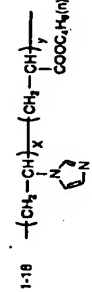
\* \* [化11]



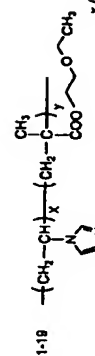
x/y = 20/80



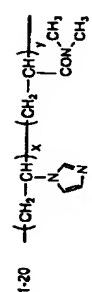
x/y = 10/90



x/y = 30/70



x/y = 70/30



x/y = 40/60

[化12]

[0065]

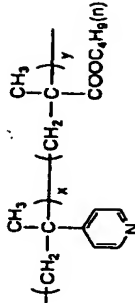
(14)

25



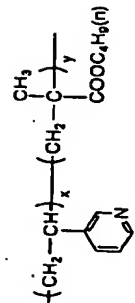
a/b/c = 30/30/40

1-22



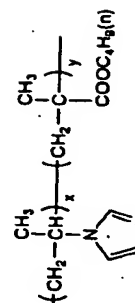
x/y = 70/30

1-23



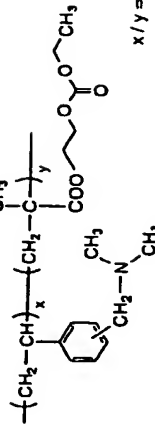
x/y = 70/30

1-24



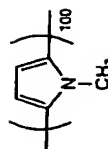
x/y = 70/30

1-25

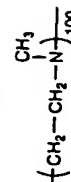


x/y = 60/40

1-26



1-27



【0066】本発明の高分子化合物は、大群随在、本下「ル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート), ジメチル2-2'-アゾビスイソプロピレートなどのアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ト-ブチルパーオキシドなどの過酸化化合物系開始剤等である。

【0067】(2) 塩基性高分子化合物溶液による処理本発明で、色素吸着処理を処理する際の色素含有高分子の溶液は、高分子化合物を溶解し得る任意の溶媒を用いて調整することができるが、好ましくは非プロトン性溶媒であり、アセロニトリル、メトキシアセロニトリル、ジメチル(2, 4-ジメチルバルネロニトリル), ジメチル

(15)

ルカーボネート、γ-ブチロラクトン等の溶媒を添けることができる。溶液の濃度は含窒素複素の当量換算で、1.0当量/m<sup>3</sup>以上、10.3当量/m<sup>3</sup>以下、好ましくは1.00当量/m<sup>3</sup>以上、5.00当量/m<sup>3</sup>以下である。

【0068】色素電極の処理は、20℃以上80℃以下、好ましくは、40℃〜70℃で行う。処理時間は5分〜5時間、好ましくは30分〜3時間である。

【0069】本発明の塩基性高分子化合物は、色素吸着電極、すなわち半導体微粒子に吸着していることが好ましい。吸着量は特に制限はないが、色素吸着量の10%以下(質量比)であることが好ましい。

【0070】(3) 架橋処理

本発明においては、上記により処理された色素電極を、更に2官能以上の求電子性架橋剤を含む溶液で処理することにより、色素電極表面に吸着もしくは付着した含窒素高分子を部分的に架橋させることもできる。このような求電子性架橋剤としては、例えばハロゲン化アルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート、などが挙げられる。好ましくは、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキル、またはスルホン酸エステルであり、より好ましくは、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキルである。

【0071】ハロゲン化アルキル(アラルキル)としては、ヨウ化アルキル(アラルキル)、臭化アルキル(アラルキル)、塩化アルキル(アラルキル)などが挙げられるが、好ましくは、ヨウ化アルキル(アラルキル)であり、特にアルキレン(アラルキレン)が好ましい。

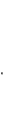
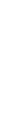
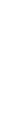
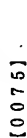
【0072】スルホン酸エステルとしては、メタンスルホン酸エステル、トリフルオロメタンスルホン酸エステルなどのアルキルスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸エステルなどのアリールスルホン酸エステルなどが挙げられる。

28

【0073】これら求電子性架橋剤の窒素原子との反応可能な部位の数は2以上10以下であり、好ましくは、2以上5以下である。更に好ましくは2以上4以下である。以下に求電子性架橋剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】

【化13】



(16)

29

2-11



(16)

29

2-11



(16)

29

2-11



(16)

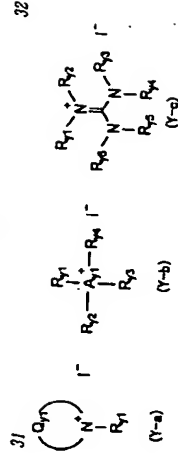
29

2-11



(17)

32



【0081】一般式(V-a)中、 $Q_{11}$ は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 $Q_{11}$ は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び硫黄原子からなる群から選ばれた1個以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0082】 $Q_{11}$ により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのが好ましい。 $Q_{11}$ により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジンは、トリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのが好ましい。

【0083】一般式(V-b)中、 $A_{11}$ は窒素原子又はリン原子を表す。一般式(V-a)、(V-b)及び(V-c)中の $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアシル基(好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であっても、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、1-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアシル基(好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアシル基又は炭素原子数2~18のアシル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアシル基である。

【0084】また、一般式(V-b)中の $R_{11} \sim R_{14}$ のうち2つ以上が互いに連結して $A_{11}$ を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(V-c)中の $R_{11} \sim R_{16}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。また、一般式(V-a)、(V-b)及び(V-c)中の $Q_{11}$ 及び $R_{11} \sim R_{16}$ は置換基を有しているてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アシル基(メチル基、エチル基等)、アリール基(フェニル基、2-フェニルエチル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニル基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスル

ホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トリル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。

【0085】一般式(V-a)、(V-b)又は(V-c)により表される化合物は、 $Q_{11}$ 又は $R_{11} \sim R_{16}$ を介して多量体を形成してもよい。

【0086】これらの溶融塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶融塩と併用することもある。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化イオン(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等)、NSC<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>等が好ましい例として挙げられ、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>であるのが好ましい。また、Li<sup>+</sup>などの他のヨウ素塩を添加することもある。

【0087】上記溶融塩は、溶媒を用いない方が好ましいが、後述する溶媒を添加しても構わない。この場合、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、10質量%以上がヨウ素塩であることが好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。

【0088】電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.2~5質量%であるのがより好ましい。

【0089】以下に、本発明において好ましく用いられる溶融塩の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

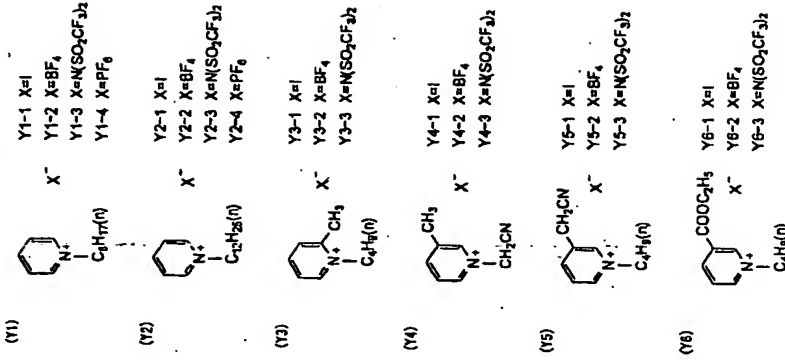
【0090】  
【化17】

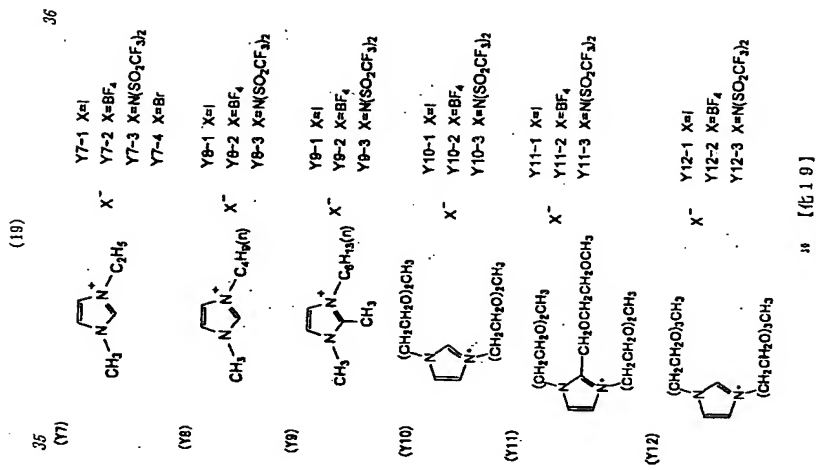
(18)

34

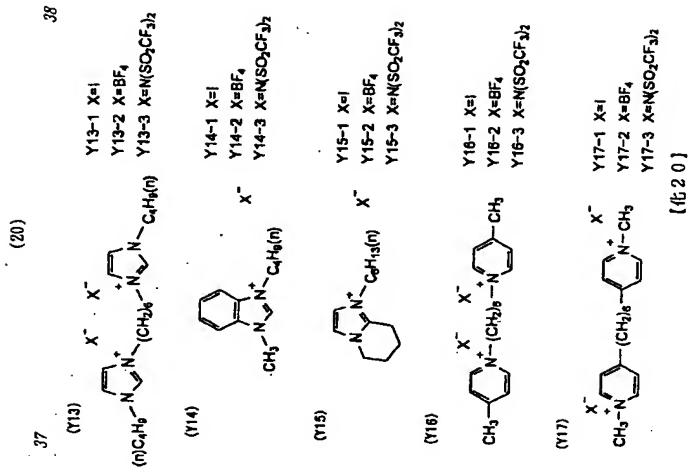
【0091】  
【化18】

33





[0092]

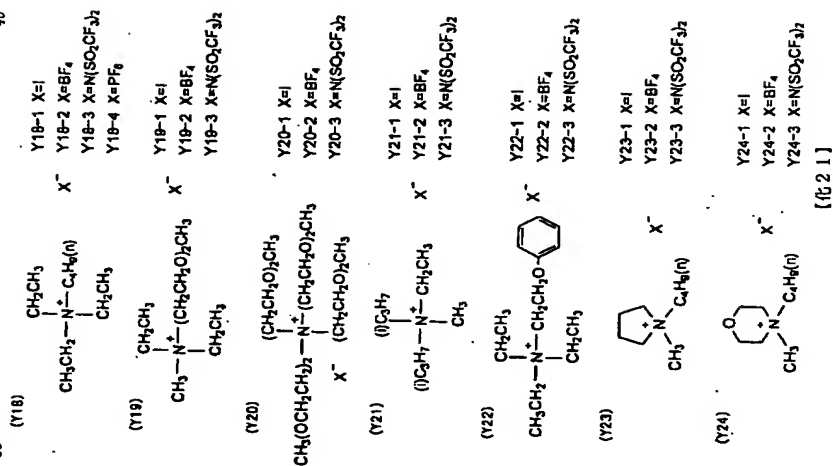


[0093]

(21)

39

40



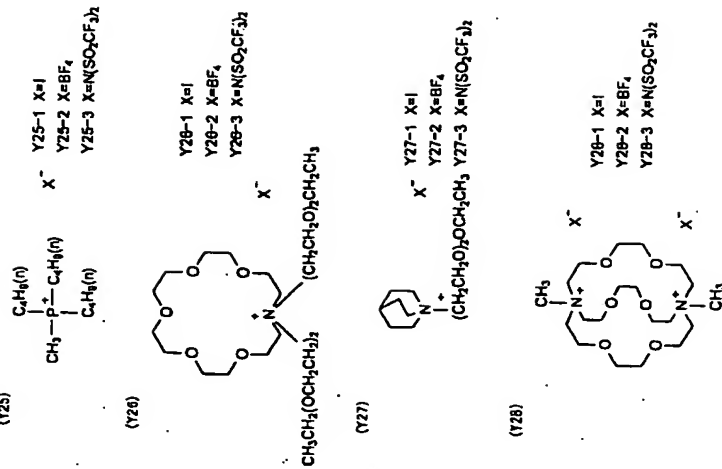
[0094]

[0095]

(22)

41 (Y25)

42



[0095]

[0096]





(25)

47

タジエン、シクロペンタジエン、イソブレン)、芳香族ビニル化合物(例えばスチレン、p-クロロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、含窒素複素環を有するビニル化合物、4級アモンニウム塩を有するビニル化合物、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、ビニルホルムアミド、ビニルホルン酸ナトリウム、ビニルデンフルオール、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えばメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等を好ましく使用する。モノマー全面に占める多官能性モノマーの好ましい含量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。

[0098] 上述のモノマーは、重合開始剤の存在下で、加熱、光、電子線、また電気化学的にラジカル重合することができ、グル電解質に占めるモノマー類の質量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。また、ポリマーの架橋反応により電解質をグル化させる場合、架橋可能な反応基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応基は、含窒素複素環(例えば、ヒリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラールキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネートなど)である。

[0100] 電荷移動量はその水分の含量が10.000ppm以下であることが好ましく、さらには2.000ppm以下、特に100ppm以下であることがより好ましい。

[0101] (E) 対極 対極は、光電変換素子を光電気化学電池としたとき、正極として作用するものである。対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極電極の中間構造でもよいし、対極電極と支持基板から構成されていてよい。対極電極に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属化合物(インピンダース複合化合物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムが対極として好ましく使用することができ、対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布または蒸着して用いる。対極電極の厚さは特に制限されないが、3nm-10nmが好ましい。対極電極が金属製である場合は、その厚さは好ま

48

しくは5μm以下であり、さらに好ましくは5nm-3μmの範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては80Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。

[0102] 導電性支持体と対極のいずれか一方または両方に光を照射してよいので、感光層に光が到達する場合には、導電性支持体と対極の少なくとも一方が實質的に透明であらねばならない。免電効率の向上の観点から、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

[0103] 対極は、正孔輸送層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着(PVD、CVD)するか、導電性を有する基板の導電層側に貼り付けられよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および製造方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

[0104] (F) その他の層 電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。このような機能性層を多層に形成する場合、同時に多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性および膜厚の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルーション法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

[0105] (2) 光電気化学電池 本発明の光電気化学電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事をさせるようにしたものである。光電気化学電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のものでよい。本発明の光電変換素子を光電池やいわゆる太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとらる。

[0106] [実施例] 以下、本発明の効果を実施例によって具体的に説明する。

[0107] [実施例1] 1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製 C. J. BarbersのJ. Am. Ceramic Soc. 80巻, p3157の論文に記載の製造方法に従

(26)

49

い、チタン原料にチタニウムテトラフロボキシドを用い、オートクレーブ中で重合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11質量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに對し30質量%のポリエチレングリコール(分子重20,000、和光純薬製)を添加し、混合して塗布液を得た。

[0108] 2. 色素を吸着したスペーサー層付二酸化チタン電極の作製 1.0cm×2.0cmの大きさの、フッ素をドーピングした二酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス(日本板硝子製、面抵抗は約10Ω/□)の導電面に、上記1.で調製した二酸化チタン分散物をドクターレードで80μmの厚みで塗布し、30分通気乾燥した後、電気炉(ヤマト科学製マツフル炉F-32)で450℃にて30分間焼成した。二酸化チタンの層厚は7.2μmであった。次いで、焼成済みの電極を本文中のR-1で示される色素の3×10<sup>-1</sup>mol/m<sup>3</sup>濃度の2-プロパノール希釈に室温で16時間浸漬して色素を吸着させた後、アセトニトリルで洗浄し、暗所に乾燥させた。

表1

対極番号	含有量成分化合物	溶液濃度 (N時当量/m <sup>3</sup> )	番号
1	1-16	100	本発明
2	1-18	20	"
3	"	100	"
4	"	200	"
5	"	300	"
6	1-19	100	"
4	1-28	100	"
5	1-29	100	"
6	1-1	100	"
7	1-3	100	"
8	1-20セルリジン	100	比較例
9	ポリ-4-ビニルピリジン	100	"
10	無し	0.0	"

[0113] 9. 光電変換効率の測定 500Wのキセノンランプ(ウシオ電気)に太陽光シミュレーション用補正フィルター(Oriel社製AM1.5)を装着し、電池への入射光強度が100mW/cm<sup>2</sup>に調整された模擬太陽光を発生させた。作製した光電気化学電池の面積に導線でコンタクトをとり、両極の電気応答を電流電圧測定装置(クースレー製ソースメジャーユニット238型)の接続した。光電気化学電

(26)

50

\* [0109] 3. 色素を吸着した二酸化チタン電極の処理 上記2で作成した電極を、表1記載の本発明になる含窒素成分化合物のアセトニトリル溶液に浸漬し、60℃で30分間放置した。次いでアセトニトリルで洗浄した後、窒素気流中で乾燥した。 [0110] 4. 電解液の注入 上述のようにして作成した電極の電極面に、本文記載の溶液電解質(Y8-1)0.8g、(Y7-2)0.3g及びヨウ素の0.02gから成る電解質5μlを滴下し、減圧下で1時間50℃に加熱し、電極孔中に電解液を浸透させた。 [0111] 5. 光電気化学電池の作成 上記の電極と同じ大きさのガラスに白金をスパッターした対極基板を白金網が向き合うように上記の酸化チタン電極と重ねあわせた。その際リード取り出しのための寸法分だけ位置をずらして重ね合わせた。次いで二つの基板の周辺部を熱融解型の接着剤で封止し、光電気化学電池を得た(図1の構成参照)。 [0112] 2-プロパノール希釈に室温で16時間浸漬して色素を吸着させた後、アセトニトリルで洗浄し、暗所に乾燥させた。 [表1]

(27)

51

52

表-2

サンプル 番号	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	変換率 (%)	備考
1	11.2	0.71	0.68	5.2	本発明
2	11.0	0.65	0.65	4.6	"
3	11.0	0.71	0.64	5.0	"
4	10.2	0.73	0.66	4.9	"
5	9.2	0.75	0.66	4.5	"
6	10.9	0.66	0.65	4.6	"
7	11.0	0.66	0.63	4.5	"
8	10.1	0.63	0.63	4.0	比較例
9	9.5	0.61	0.58	3.3	"
10	11.4	0.64	0.53	3.2	"

【0115】上記実施例の結果から、本発明による電極処理を施した電池は、無処理の電池に対して、開放電圧が増加し、高い光変換率が得られることが判る。また、乾燥窒素気流中で乾燥させた。この処理済みの色素電極を、実施例1に記載と同様の方法で光電気化学電池を組み立て、実施例1記載の方法により、電池性能を測定した。次いでこの電池を60℃で1ヶ月間放置した後、再び電池性能を測定することで、性能の安定性を調べた。

【0116】【実施例2】実施例1に従い、色素吸着電極を調製した後、実施例1の表-1記載のサンプル1と同様に、化合物1-17のアセトニトリル溶液で処理した電極を、アセトニトリルで、軽く洗浄した後、表-

表-3

サンプル 番号	実効電圧 (V)	制御電圧の割合 (%)	1ヶ月後の電圧 増大率 (%)
11	2-6	0.70	5.3
12	2-7	0.72	5.1
13	2-14	0.71	5.1
14	2-16	0.70	4.9
15	2-17	0.73	4.9
16	無し (純粋な 比較例のみ)	0.71	5.2
17	無し (1-アザナル ヒリソウノ型)	0.63	4.1
比較例			3.0

【0118】表-3に示されるように、本発明により色素吸着電極を含む部分溶液で色素電極を処理した後に、更に、実施例1を含む溶液で処理することにより、開放電圧と変換効率が高くなり、さらに、加熱状態で放置されてもこの高い性能が維持されることが判る。これに対して公知の1-アザナフで処理して得た電池は、初期には高い開放電圧と変換率が得られるものの、その効果は加熱放置により失われた。

【0119】

【発明の効果】本発明によって、エネルギー変換効率に優れた色素増感光電気化学電池および光電気化学電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した本発明による光電気化学電池の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

(28)

53

54

10・・・導電層  
10a・・・透明導電層  
20・・・感光層  
21・・・半導体微粒子  
22・・・色素  
23・・・電解質

30・・・電荷移動層  
40・・・対極導電層  
40a・・・透明対極導電層  
50・・・基板  
50a・・・透明基板

【図1】

